第27卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.4
2015年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2015

离子渗氮温度对X80管线钢渗氮层在3.5%NaCl溶液中耐蚀性能的影响

孙彦伟[1,2] 陈 吉[1]

1. 辽宁石油化工大学 机械工程学院 抚顺 113001;
2. 中国石油大庆炼化公司 大庆 163411

摘要: 研究了X80管线钢在3.5%NaCl溶液中的电化学腐蚀行为。结果表明:经离子渗氮的样品,表面硬度显著提高,且随渗氮温度的升高而增加;渗氮层的耐蚀性明显优于基体材料,腐蚀电流密度降低一个数量级;腐蚀电位明显正移。当渗氮温度为450 ℃时,样品渗氮层由ε相和少量的γ'相构成,表面硬度约为810 HV,耐蚀性最好,腐蚀电流最小,约为0.56 μA/cm^2,腐蚀电位最高,约为−214 mV。当渗氮温度为570 ℃时,样品渗氮层全部为γ'相,表面硬度约为930 HV,耐蚀性明显降低。离子渗氮温度显著影响X80钢表面渗氮层的相组成,引起表面硬度和耐蚀性不同。

关键词: X80管线钢 离子渗氮 耐蚀性 硬度

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)04-0345-04

Effect of Plasma Nitriding Temperature on Corrosion Resistance of Nitriding Layer on X80 Pipeline Steel in 3.5%NaCl Solution

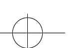
SUN Yanwei[1,2], CHEN Ji[1]

1. Department of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;
2. PetroChina Daqing Refining & Chemical Company, Daqing 163411, China

Abstract: X80 pipeline steel was nitridated by plasma nitriding and then its electrochemical corrosion behavior in 3.5%NaCl solution was studied by means of polarization curves and impedance spectroscopy. As compared to the bare X80 steel, the nitriding steels exhibit a remarkable increment in hardness, which increases with the rising nitriding temperature; the nitriding steels possess higher corrosion resistance with a lower corrosion current density by about one order of magnitude. The formation of ε phase (Fe_3N) with a small amount of γ' phase (Fe_4N) dominates on the surface of the steel nitridated at 450 ℃, resulting in a maximium in corrosion potential about −214 mV and a minimum in corrosion current density about 0.56 μA/cm^2, respectively, togeter with the hardness increase to about 810 HV. Only the γ'phase forms on the surface of the steel nitridated at 570 ℃, which contributes to the hardness increase to 930 HV and a obvious decrease of corrosion resistance. The plasma nitriding temperature determines the phase constitutes of the surface nitriding layer and affects greatly its hardness and corrosion resistance.

Key words: X80 pipeline steel, plasma nitriding, corrosion resistance, hardness

定稿日期: 2014-10-17
基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (201202127) 资助
作者简介: 孙彦伟,男,1989年生,硕士生
通讯作者: 陈吉,E-mail:jchen_Lsu@qq.com,研究方向为过程装备新型材料与设备腐蚀防护
DOI:10.11903/1002.6495.2014.281



1 前言

随着我国西部油气田的开发及西气东输系列工程的建设，X80管线钢被广泛用于长输管线工程，解决了对大口径、高压管道输送方式的需求[1,2]。管线钢材料的腐蚀是影响长输管线系统可靠性及使用寿命的关键因素之一[3,4]，Cl^-是埋地管线中最常见的阴离子之一，具有极强的穿透性，易引起管线钢材料发生点蚀，隐蔽性及危害性极大[5,6]。如何提高管线钢材料的耐Cl^-腐蚀能力，降低点蚀发生概率，已成为我国油气输运工程界一个急需解决的问题。

工程中对油气管道常用的腐蚀防护方法有，阴极保护法和有机涂层法[7-9]。使用阴极保护法时，阴极保护站会对周围的金属物质产生影响，因此不能在城市管道中应用；而有机涂层与钢基体的粘结性不好，并且高温老化性影响其在较高运行温度下长期应用。离子渗氮作为一种传统的材料表面强化技术[10-12]，利用离子辉光放电现象，将活性氮离子渗入材料表面，与基体材料形成含氮固溶体或氮化物，可显著提高材料的表面硬度和耐蚀能力。利用离子渗氮工艺对X80管线钢表面进行改性处理，研究其表面相结构的演变，对于提高X80油管的耐磨性以及耐蚀性具有一定的科学及工程意义。本文对X80管线钢表面进行离子渗氮处理，研究其在不同渗氮温度下表面氮化物组成、表面硬度及在3.5%NaCl溶液中的电化学腐蚀行为。

2 实验方法

实验选用X80管线钢成分 (质量分数，%) 为：C 0.043，Si 0.23，Mn 1.87，P 0.01，Ni 0.23，Mo 0.27，Cu 0.13，Al 0.042，Nb 0.06，V 0.006，Ti 0.017，S 0.0028，Cr 0.025，余为Fe。利用线切割将材料切成10 mm×10 mm×2 mm的块状样品，表面逐级打磨至1200#砂纸，用丙酮除油、去离子水超声波清洗，冷风吹干后装炉。离子渗氮采用LDMC一30A离子渗氮炉，NH_3作为氮源，流量为0.6 L/min，炉内压力为400 Pa，电压为650 V。渗氮温度分别选为410，450，490，530和570 ℃，保温时间为4 h。

采用XRD-7000型X射线衍射仪 (XRD) 分析样品表面相组成；样品表面硬度采用DUH-211S动态超显微压痕仪测量；采用PARSTAT 2273型电化学工作站，在三电极体系中测定样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线和阻抗谱。工作电极为试件，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为石墨。极化曲线的扫描速度为0.5 mV/s；电化学阻抗测试的测量信号幅值为10 mV，阻抗谱测量扫描频率范围为10^{-5}~10^2 Hz。

3 结果与讨论

3.1 X80钢渗氮层的物相组成

图1为不同温度离子渗氮样品与原始样品表面X射线衍射谱。当渗氮温度为410 ℃时，基体Fe相最强衍射峰消失，开始出现ε相 (Fe_3N) 和γ'相 (Fe_4N) 的衍射峰，X80钢表面开始形成铁的高氮化合物。当渗氮温度升至450 ℃，ε相的衍射峰显著增强，表面高氮化合物以ε相为主，含有少量的γ'相。随渗氮温度进一步升高，ε相的衍射峰逐渐降低，γ'相的衍射峰逐渐增强，表面的ε相逐渐转变成γ'相[13]。当渗氮温度为570 ℃时，衍射峰全部是γ'相，表面ε相完全转变为γ'相。

3.2 不同渗氮温度的表面渗氮层的硬度

图2是经离子渗氮样品的表面硬度与渗氮温度的关系曲线。原始X80钢的表面硬度为310 HV，与原始样品相比，离子渗氮处理显著提高了X80钢的表面硬度，且随渗氮温度升高硬度逐渐增大。当渗

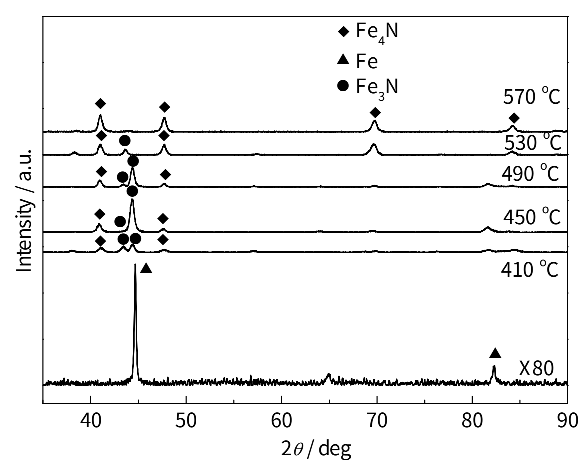


图1 经不同温度离子渗氮的X80管线钢材料与原始样品的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of X80 pipeline steel with and without plasma nitridized at different temperature

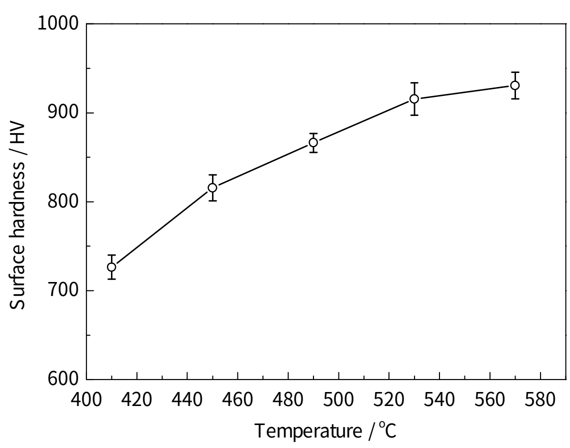


图2 X80管线钢的表面硬度随离子渗氮温度的关系

Fig.2 Variation of surface hardness of the X80 pipeline steel with plasma nitriding temperature

氮温度为450 ℃时硬度为810 HV；当渗氮温度为570 ℃时硬度增加为930 HV，是原始X80钢的3倍。

3.3 不同渗氮温度的动电位极化曲线分析

图3为不同温度渗氮X80管线钢样品与原始样品在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线。与原始样品相比，离子氮化样品的阴极极化曲线具有相似形状，但阳极极化曲线的连续性显著不同，且腐蚀电位显著正移，腐蚀电流密度明显降低。利用经典Tafel外推法计算样品的腐蚀电位和腐蚀电流密度与离子渗氮温度的关系如表1所示。与原始样品相比，离子渗氮样品的腐蚀电位明显提高，随渗氮温度的增加先增大后减小；腐蚀电流密度显著降低约一个数量级，随渗氮温度的增加先减小后增大。在渗氮温度为450 ℃时，样品的腐蚀电位最正，约为−214 mV，腐蚀电流密度最低，为0.56 μA/cm^2，约为原始X80钢的1/50。

3.4 不同渗氮温度的阻抗谱分析

图4为不同温度渗氮样品与原始样品在3.5% NaCl溶液中的电化学阻抗谱。所有样品的阻抗谱都呈现为第一象限容抗弧。渗氮样品的容抗弧曲率半径相对于基体显著增大，但随渗氮温度升高逐渐减小。采用ZsimpWin软件，以图中所示$R(QR)$等效电路对阻抗谱进行拟合，其中R_s为溶液电阻，Q为双电层电容的常相位元件，Y_o为其导纳，n为其弥散指数，R_{ct}为表面电荷转移电阻，拟合结果见表2。一般认为，R_{ct}值越大，材料发生溶解放电的阻力越大，耐蚀性越好[14]。离子氮化使X80钢表面R_{ct}值显著增大约1~2个数量级，耐蚀性显著提高。当渗氮温度为450 ℃时，样品表面的R_{ct}值最大，约为4.59×10^4 Ω/cm^2，耐蚀性最好；但随渗氮温度进一步升高，表面渗氮层的R_{ct}值逐渐降低，耐蚀性也明显降低，这与极化曲线的结果相一致。此外，弥散指数n随渗氮温度变化趋势与R_{ct}一致，表明离子渗氮温度的变化也能影响渗氮层表面的弥散效应。

经离子渗氮的样品，表面硬度显著提高，表面渗

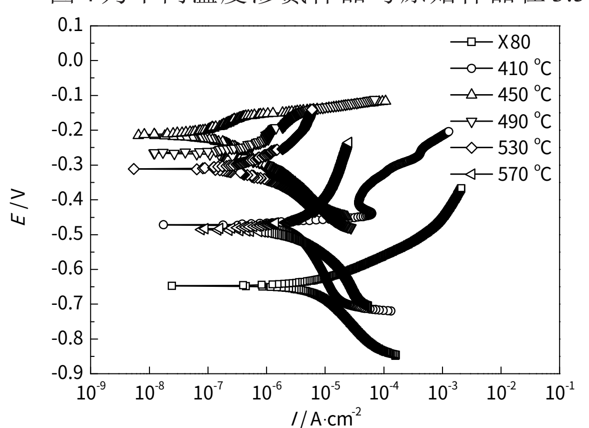


图3 不同温度离子渗氮的X80管线钢材料与原始样品在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of X80 pipeline steel in 3.5% NaCl solution with and without plasma nitridized at different temperature

表1 X80管线钢的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}) 随离子渗氮温度的关系

Table 1 Variation of corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (I_{corr}) of X80 pipeline steels with plasma nitriding temperature

T / ℃	E_{corr} / mV	I_{corr} / μA·cm^{-2}
Untreated	−648	28.42
410	−472	7.71
450	−214	0.56
490	−266	0.64
530	−312	0.88
570	−486	2.94

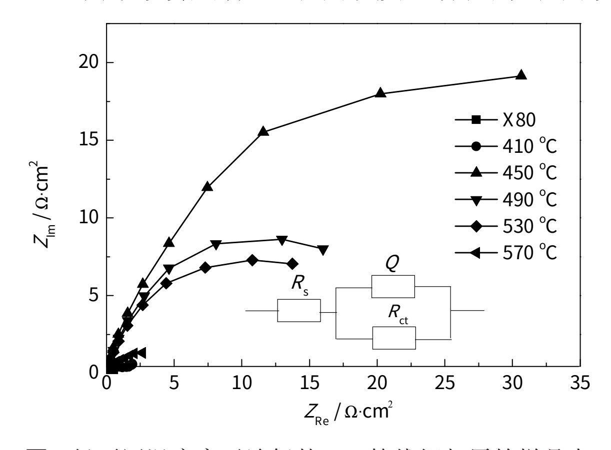


图4 经不同温度离子渗氮的X80管线钢与原始样品在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig.4 EIS curves in 3.5%NaCl solution of the X80 pipeline steel with and without plasma nitridized at different temperature

表2 不同温度渗氮X80钢表面在3.5%NaCl溶液中的阻抗值

Table 2 Electrochemical parameters derived from EIS curves of X80 pipeline steel and those as plasma nitridized at different temperature

Sample No.	$T_{Nitriding}$ ℃	R_s Ω·cm^2	Y_o F·cm^{-2}·s^{-n}	n	R_{ct} Ω·cm^2
X80	---	1.75	1.79×10^{-3}	0.79	5.98×10^2
1#	410	5.18	4.52×10^{-4}	0.82	2.41×10^3
2#	450	6.77	1.47×10^{-4}	0.85	4.59×10^4
3#	490	7.70	2.48×10^{-4}	0.84	2.28×10^4
4#	530	7.95	2.66×10^{-4}	0.83	1.89×10^4
5#	570	8.91	8.38×10^{-5}	0.71	3.59×10^3

氮层的耐蚀性明显优于原始样品，腐蚀电位正移，腐蚀电流密度降低一个数量级。随渗氮温度的升高，样品表面硬度逐渐增加；腐蚀电位先增加后降低，当渗氮温度为450 ℃时达到最高值；腐蚀电流密度先降低后略有增加，当渗氮温度为450 ℃时达到最小值。

已有研究表明，ε相较γ'相具有更高的耐蚀性，但γ'相较ε相具有更高的硬度[15,16]。在离子轰击和热激活的双重作用下，渗氮温度影响X80钢表面形成氮化物的相组成和相对含量。在较低温度渗氮，譬如410~450 ℃，X80钢中的Fe原子与阴极表面附近的活性氮离子化合同时形成ε相和γ'相，但随渗氮温度的增加，ε相的生长占优势。当渗氮温度为450 ℃时，表面形成的氮化物以ε相为主，耐蚀性最好，腐蚀电流密度最小，腐蚀电位最高。在较高温度渗氮，譬如490~530 ℃，随渗氮温度的增加，γ'相的生长开始占主导地位，表面ε相逐渐转变成γ'相，即：ε→γ'+[N]。当温度足够高，譬如570 ℃时，ε相完全转变成γ'相，表面硬度增高到930 HV，耐蚀性明显降低。

4 结论

(1) X80管线钢表面渗氮层在3.5%NaCl溶液中的耐蚀性明显优于基体材料，腐蚀电流密度I_{corr}降低一个数量级，腐蚀电位E_{corr}明显正移，表面电荷转移电阻R_{ct}值显著提高。

(2) 渗氮温度影响X80钢表面渗氮层的相组成和相对含量，从而引起表面耐蚀性变化。随着渗氮温度的升高，ε→γ'+[N]，耐蚀性能逐渐变差。当渗氮温度为450 ℃时，渗氮层以ε相为主，耐蚀性最好，腐蚀电流密度最低 (I_{corr}=0.56 μA/cm^2)，腐蚀电位最正 (E_{corr}=−214 mV)。

(3) 离子渗氮处理显著提高X80钢的表面硬度，且随渗氮温度升高硬度逐渐增大。当渗氮温度为570 ℃时，样品渗氮层全部转变为γ'相，硬度达到930 HV。

参考文献

[1] 胥聪敏, 国蓉, 胡海军等. X80管线钢在海滨盐碱土壤模拟溶液中的耐腐蚀性能研究 [J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(3): 42
[2] 孔祥磊, 黄国建, 黄明浩. X80管线钢成分工艺与组织性能研究 [J]. 材料热处理技术, 2011, 40(24): 20
[3] 刘利威, 高辉明, 曹雷等. 城市天然气的腐蚀风险与检测 [J]. 管道技术与设备, 2012,(4): 11
[4] 楚彦方, 刘秀敏. 高钢级管线钢在输气管道中的应用 [J]. 石油规划设计, 2005, 16(4): 13
[5] 王莹, 俞宏英, 程远. X80钢在不同土壤模拟溶液中的腐蚀行为 [J]. 材料工程, 2012, (1): 25
[6] 胥聪敏. X80管线钢在库尔勒土壤溶液模拟溶液中的电化学腐蚀行为 [J]. 材料保护, 2009, 42(8): 23
[7] 陈星, 郑云萍, 李蕾等. 油气管道的腐蚀与防护技术研究 [J]. 管道技术与设备, 2010, (2): 49
[8] 宋忠兴. 城市燃气管道腐蚀的分析及其防治的措施 [J]. 中国科技纵横, 2012, (8): 89
[9] Niu L, Cheng Y F. Corrosion behavior of X70 piep steel in near-nertral pH solution [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(21): 8626
[10] 李红英, 康巍, 胡继东. X70和X80管线钢的电化学腐蚀行为 [J]. 材料热处理学报, 2011, 32(10): 151
[11] Dlaz-Guillen J C. Surface properties of Fe_4N compounds layer on AISI 4340 steel modified by pulsed plasma nitriding [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(3): 287
[12] 刘坤吉, 王锡林, 刘庆华. 不锈钢零件表面离子渗氮的研究与应用[J]. 金属热处理, 2005, 30(4): 55
[13] 李廷茂. 对离子氮化的探讨 [J]. 现代企业文化, 2008, (24): 117
[14] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 46
[15] 傅乐荣, 牛军, 左志江. 油管离子渗氮方法及防腐蚀耐磨性能分析 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2012, 29(2): 12
[16] 徐重. 等离子表面冶金学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 13